(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0072850
(43) 공개일자 2015년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/04 (2006.01) *H01M 8/06* (2015.01)
(21) 출원번호 10-2013-0160456
(22) 출원일자 2013년12월20일
심사청구일자 2013년12월20일

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김창호
경기 용인시 수지구 풍덕천로 91, 102동 603호 (풍덕천동, 주공1단지아파트)
황인철
서울 송파구 중대로 24, 210동 904호 (문정동, 올림픽훼밀리타운)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

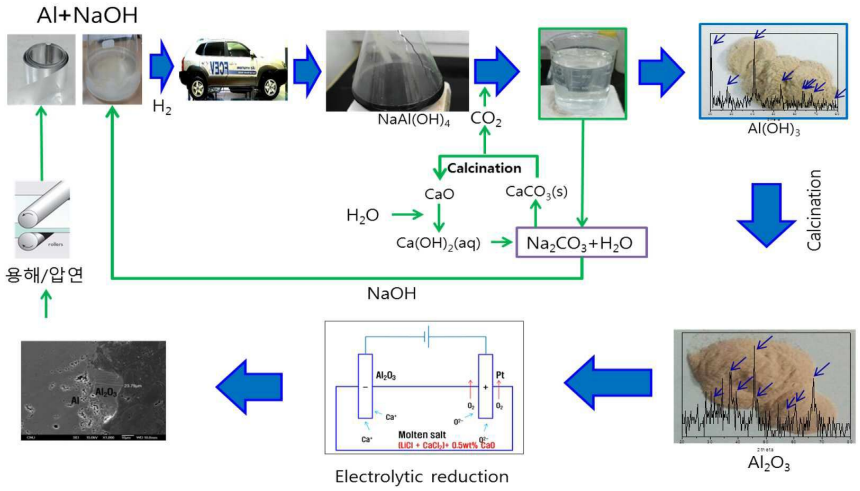
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법**

(57) 요 약

연료 전지의 수소 공급 시스템에서 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계; 상기 반응에서 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물을 회수하는 단계; 상기 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계; 상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계; 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 알루미늄을 상기 수소 생성 단계의 원료로 재공급하는 단계를 포함하는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법 및 원료 재생 시스템에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김형기

서울 용산구 후암로28길 57, 2층 (후암동)

조성석

대전 중구 어덕마을로10번길 71-17, (용두동)

이종현

대전 유성구 엑스포로123번길 65-38, 202동 703호 (도룡동, 스마트시티주상복합아파트)

한문희

대전 서구 둔산북로 175, 7동 606호 (둔산동, 햇님아파트)

류홍열

충북 제천시 의병대로 59, (명동)

김대영

세종특별자치시 조치원읍 도장말길 45,506호(삼정하이츠)

명 세 서

청구범위

청구항 1

연료 전지의 수소 공급 시스템에서 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계;

상기 반응에서 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물을 회수하는 단계;

상기 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계;

상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계;

상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계; 및

상기 수득된 알루미늄을 상기 수소를 생성하는 단계의 원료로 재공급하는 단계를 포함하는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계는 연료 전지 차량의 수소 공급 시스템 내에서 수행되는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 금속수산화물은 수산화나트륨인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 4

제3항에서,

상기 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물은 나트륨알루미늄수산화물인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 5

제4항에서,

상기 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물로부터 알루미늄수산화물을 수득하는 단계는

상기 나트륨알루미늄수산화물에 이산화탄소를 투입하여 알루미늄수산화물을 수득하는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 6

제5항에서,

상기 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법은

상기 나트륨알루미늄수산화물에 이산화탄소를 투입하여 알루미늄수산화물을 수득하는 단계에서 탄산나트륨을 동시에 수득하고,

상기 탄산나트륨으로부터 수산화나트륨을 수득하는 단계; 및

상기 수산화나트륨을 상기 수소 생성 단계의 원료로 재공급하는 단계를 더 포함하는

연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 7

제1항에서,

상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계에서, 상기 열처리는 600℃ 내지 800℃에서 수행되는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 8

제7항에서,

상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계에서, 상기 열처리는 5 내지 15 시간 동안 수행되는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 9

제1항에서,

상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계는

Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법을 통하여 수행되는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 10

제9항에서,

상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은

CaO를 포함하는 전해질을 사용하는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 11

제10항에서,

상기 전해질에서 상기 CaO의 농도는 0.1 내지 1 질량%인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 12

제9항에서,

상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은 하기 반응식을 포함하는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법:

[음극반응]

1차: $Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$

2차: $3Ca + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO + 2Al$

[양극반응]

$2O^{2-} \rightarrow 2e + O_2$.

청구항 13

제9항에서,

상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은 400℃ 내지 600℃에서 수행되는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 14

제9항에서,

상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법에서, 상기 산화알루미늄을 알루미늄 표면에 접착시켜 환원을 진행하는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 15

제1항에서,

상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계는

금속수산화물 수용액에 알루미늄을 투입하는 단계를 포함하고,

상기 알루미늄이 투입된 금속수산화물 수용액의 농도는 20% 내지 35%인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 16

제15항에서,

상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계에서

상기 알루미늄 3 몰부에 대하여 상기 금속수산화물을 3.3 내지 7.5 몰부 반응시키는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법.

청구항 17

알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소 및 알루미늄 화합물이 생성되는 연료 전지 차량의 수소 공급부; 및

상기 수소 공급부에서 생성된 알루미늄 화합물을 회수하여, 상기 알루미늄 화합물을 알루미늄 금속으로 재생하는 재생부;를 포함하고,

상기 재생된 알루미늄 금속은 상기 연료 전지 차량의 수소 공급부에 원료로 재공급되는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템.

청구항 18

제17항에서,

상기 재생부는 연료 전지 차량의 외부에서 이루어지는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템.

청구항 19

제17항에서,

상기 재생부는 상기 알루미늄 화합물을 상기 알루미늄 금속으로 재생하는 화학적 반응에 의해 수행되고,

상기 화학적 반응은 상기 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계;

상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계; 및

상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계를 포함하는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템.

청구항 20

제19항에서,

상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계는

Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법을 통하여 수행되는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템.

청구항 21

제20항에서,

상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은 0.1 내지 1 질량% 농도의 CaO를 포함하는 전해질을 사용하는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템.

청구항 22

제20항에서,

상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법에서, 상기 산화알루미늄을 알루미늄 표면에 접착시켜 환원을 진행하는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템.

청구항 23

제17항에서,

상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소 및 알루미늄 화합물이 생성되는 연료 전지 차량의 수소 공급부는

상기 알루미늄 3 몰부에 대하여 상기 금속수산화물을 3.3 내지 7.5 몰부 반응시키는 것인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료 전지 차량에 탑재되는 연료 전지 시스템은 연료 전지 스택에 수소(연료)를 공급하는 수소공급시스템과, 연료 전지 스택에 전기화학반응에 필요한 산화제인 공기중의 산소를 공급하는 공기공급시스템과, 수소 및 산소의 전기화학적 반응에 의해 전기를 생성하는 연료 전지 스택과, 연료 전지 스택의 전기화학적 반응열을 제거하는 동시에 스택의 운전온도를 제어하는 열 및 물 관리 시스템 등을 포함한다.

[0003] 상기 수소공급시스템은 예를 들어 알루미늄과 금속수산화물 수용액의 화학 반응을 통하여 수소가 생성되는 메커니즘을 이용할 수 있다. 이 경우 상기 반응에서 수소가 생성됨과 동시에 알루미늄 화합물이 액상으로 배출된다. 또한 수소를 생성하기 위해서 알루미늄을 지속적으로 투입해야 한다.

[0004] 이에, 상기 수소공급시스템에서는 경제적으로 폐기물을 처리하고 알루미늄 원료를 지속적으로 공급할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 경제적이고 친환경적인 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구현예에서는 연료 전지 수소 공급 시스템에서 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계; 상기 반응에서 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물을 회수하는 단계; 상기 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계; 상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계; 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 알루미늄을 상기 수소 생성 단계의 원료로 재공급하는 단계를 포함하는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법을 제

공한다.

[0007] 상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계는 구체적으로, 연료 전지 차량 내의 수소 공급 시스템에서 수행되는 것일 수 있다.

[0008] 상기 금속수산화물은 수산화나트륨일 수 있다.

[0009] 상기 생성된 알루미늄 화합물은 나트륨알루미늄수산화물일 수 있다.

[0010] 상기 알루미늄 화합물로부터 알루미늄수산화물을 수득하는 단계는 구체적으로, 상기 나트륨알루미늄수산화물에 이산화탄소를 투입하여 알루미늄수산화물을 수득하는 단계일 수 있다.

[0011] 더 구체적으로, 상기 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법은 상기 나트륨알루미늄수산화물에 이산화탄소를 투입하여 알루미늄수산화물을 수득하는 단계에서 탄산나트륨을 동시에 수득하고, 상기 탄산나트륨으로부터 수산화나트륨을 수득하는 단계; 및 상기 수산화나트륨을 연료 전지의 원료로 재공급하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0012] 상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계에서, 상기 열처리는 600℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다.

[0013] 상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계에서, 상기 열처리는 5 내지 15 시간 동안 수행될 수 있다.

[0014] 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계는 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법을 통하여 수행되는 것일 수 있다.

[0015] 상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은 CaO를 포함하는 전해질을 사용하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 전해질에서 상기 CaO의 농도는 0.1 내지 1 질량%일 수 있다.

[0017] 상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은 하기 반응식을 포함할 수 있다.

[0018] [음극반응]

[0019] 1차: $Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$

[0020] 2차: $3Ca + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO + 2Al$

[0021] [양극반응]

[0022] $2O^{2-} \rightarrow 2e + O_2$.

[0023] 상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은 400℃ 내지 600℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0024] 상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법에서, 상기 산화알루미늄을 알루미늄 표면에 접착시켜 환원을 진행할 수 있다.

[0025] 상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계는 금속수산화물 수용액에 알루미늄을 투입하는 단계를 포함할 수 있다. 이때 상기 알루미늄이 투입된 금속수산화물 수용액의 농도는 20% 내지 35%일 수 있다.

[0026] 상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계에서 상기 알루미늄 3 몰부에 대하여 상기 금속수산화물을 3.3 내지 7.5 몰부 반응시킬 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소 및 알루미늄 화합물이 생성되는 연료 전지 차량의 수소 공급부; 및 상기 수소 공급부에서 생성된 알루미늄 화합물을 회수하여, 상기 알루미늄 화합물을 알루미늄 금속으로 재생하는 재생부;를 포함하고, 상기 재생된 알루미늄 금속은 상기 연료 전지 차량의 수소 공급부에 원료로 재공급되는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템을 제공한다.

[0028] 상기 재생부는 연료 전지 차량의 외부에서 이루어질 수 있다.

[0029] 상기 재생부는 상기 알루미늄 화합물을 상기 알루미늄 금속으로 재생하는 화학적 반응에 의해 수행되고, 상기 화학적 반응은 상기 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계; 상기 알루미늄 수산화물을 열

처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계; 및 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계는 구체적으로, Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법을 통하여 수행될 수 있다.

[0031] 상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법은 0.1 내지 1 질량% 농도의 CaO를 포함하는 전해질을 사용하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법에서, 상기 산화알루미늄을 알루미늄 표면에 접착시켜 환원을 진행하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소 및 알루미늄 화합물이 생성되는 연료 전지 차량의 수소 공급부는 상기 알루미늄 3 몰부에 대하여 상기 금속수산화물을 3.3 내지 7.5 몰부 반응시키는 것일 수 있다.

[0034] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0035] 일 구현예에 따른 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법 및 원료 재생 시스템에 의하면 경제적이고 친환경적인 연료 전지 수소 공급 시스템을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 일 구현예에 따른 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법을 도시화한 개략도이다.

도 2는 일 구현예에 따라 산화알루미늄을 환원하는 공정을 나타낸 도면이다.

도 3은 일 구현예에 따른 산화알루미늄 전해 환원 반응의 순환 전압 전류 곡선이다.

도 4는 일 구현예에 따라 산화알루미늄을 알루미늄 표면에 접착시킨 후 촬영한 주사 전자 현미경(SEM) 사진이고, 도 5는 이에 대한 에너지 분광 분석(EDS) 결과이다.

도 6은 실시예에 따른 산화알루미늄의 전해 환원 반응의 양극과 음극의 전압 곡선이다.

도 7은 산화알루미늄 환원 반응 종료 후 생성된 알루미늄을 촬영한 주사 전자 현미경 사진 민 EDS 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0038] 연료 전지의 수소 공급 시스템은 일 예로 알루미늄과 금속수산화물의 화학 반응을 통하여 수소가 생성되는 메커니즘을 이용할 수 있다. 이때 수소가 생성됨과 동시에 알루미늄 화합물이 폐기물로 배출되므로 이를 처리할 필요가 있다. 또한 상기 연료 전지 수소 공급 시스템에서 알루미늄 원료는 소모되기 때문에 지속적으로 공급해줄 필요가 있다.

[0039] 이에, 일 구현예에서는 상기 알루미늄 화합물 폐기물을 알루미늄 원료로 재활용하는 방법을 제공한다. 이에 따라 경제적이고 친환경적인, 연료 전지 차량의 수소 공급 시스템을 제공할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에서는 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계; 상기 반응에서 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물을 회수하는 단계; 상기 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계; 상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계; 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 알루미늄을 상기 수소 생성 단계의 원료로 재공급하는 단계를 포함하는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법을 제공한다.

[0041] 상기 일 구현예에 따른 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법을 도 1에 개략적으로 도시하였다.

[0042] 상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계는 연료 전지 차량 내에서 수행되는 것일 수 있다. 즉, 수소 공급 시스템은 연료 전지 차량 내부에 있는 것일 수 있다. 그리고 회수한 알루미늄 화합물을 알루미늄으로 재생하는 과정은 상기 차량의 외부에서 이루어질 수 있다. 이렇게 재생된 알루미늄을 다시 연료 전지 차량 내로 공급하여 다시 수소를 생성하는 과정을 반복할 수 있다.

[0043] 즉, 일 구현예에 따른 원료 재생 방법은 연료 전지 차량의 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법일 수 있고, 구체적으로 연료 전지 차량의 수소 공급 시스템의 알루미늄 원료 재생 방법일 수 있다.

[0044] 구체적으로, 일 구현예에서는 연료 전지 차량의 수소 공급부에서 알루미늄 및 금속 수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계; 상기 반응에서 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물을 회수하는 단계; 상기 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계; 상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계; 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 알루미늄을 상기 연료 전지 차량의 수소 공급부의 원료로 재공급하는 단계를 포함하는 연료 전지 차량의 수소 공급 시스템의 원료 재생 방법을 제공한다.

[0045] 상기 수소 생성 단계의 반응물인 금속수산화물은 예를 들어 수산화나트륨(NaOH)일 수 있다. 이 경우 아래 반응식 1과 같은 반응이 진행되어 수소가 발생하고, 이와 동시에 나트륨알루미늄수산화물이 생성될 수 있다.

[0046] [반응식 1]

[0047] $Al + NaOH + 3H_2O \rightarrow NaAl(OH)_4 + 1.5H_2$

[0048] 이때 알루미늄은 $NaAl(OH)_4$ 이외에 $Al(OH)_3$의 형태로 합성될 수도 있다. 즉, 상기 반응을 통하여 액상의 나트륨알루미늄수산화물이 생성되고, 조건에 따라 고상의 $Al(OH)_3$가 침전될 수도 있다. 따라서 상기에서 말한 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물은 $NaAl(OH)_4$, $Al(OH)_3$, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0049] 상기 수소와 동시에 생성된 알루미늄 화합물을 회수한 다음, 나트륨알루미늄수산화물은 알루미늄 수산화물로 전환시킬 필요가 있다. 예를 들어 나트륨알루미늄수산화물에 이산화탄소를 투입하여 알루미늄수산화물을 수득할 수 있다.

[0050] 구체적으로, $NaAl(OH)_4$ 수용액에 CO_2를 투과시켜 Na_2CO_3 수용액과 $Al(OH)_3$ 침전물을 수득할 수 있다.

[0051] 한편, 여기서 수득된 탄산나트륨(Na_2CO_3)은 물과 반응시켜 NaOH로 전환할 수 있고, NaOH는 상기 수소 생성 단계의 원료(금속수산화물)로 재활용할 수 있다.

[0052] 상기 수득한 알루미늄수산화물($Al(OH)_3$)은 열처리 과정을 통하여 산화알루미늄(Al_2O_3)으로 전환된다.

[0053] 상기 열처리는 600℃ 내지 800℃, 구체적으로 650℃ 내지 800℃, 600℃ 내지 750℃, 650℃ 내지 750℃에서 수행될 수 있다. 이 경우 산화알루미늄이 높은 수율로 수득될 수 있다.

[0054] 또한 상기 열처리는 5 내지 15 시간 동안, 구체적으로 6 내지 14시간, 7 내지 13시간 동안 수행될 수 있다. 이 경우 산화알루미늄이 효과적으로 형성될 수 있다.

[0055] 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계는 구체적으로, Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법을 통하여 수행되는 것일 수 있다. 이는 Ca 전착을 통해 Al_2O_3를 Al로 환원하는 방법이다. 도 2는 일 구현예에 따라 산화알루미늄을 환원하는 공정을 나타낸 도면이다.

[0056] 도 2를 참고하면, 상기 환원 방법에서는 전해질로 CaO를 포함하는 전해질을 사용할 수 있고, 구체적으로는 LiCl, $CaCl_2$, 및 CaO를 포함하는 전해질을 사용할 수 있다.

[0057] 예를 들어 상기 환원 방법에서는 $LiCl-CaCl_2$ 공정 조성에 CaO를 0.1 내지 1 질량% 첨가한 전해질을 사용할 수 있다. 상기 CaO의 농도는 구체적으로 0.2 내지 0.9 질량%, 0.3 내지 0.8 질량%일 수 있고 일 예로 0.5 중량%일 수 있다.

[0058] 도 2에서 기준 전극은 Pt wire, 환원 전극은 Mo wire, 산화 전극은 Pt이다. 이때 상기 환원 공정의 온도는 400℃ 내지 600℃일 수 있다.

[0059] 상기 Ca 이온을 이용한 산화알루미늄의 전해 환원 방법을 화학식으로 나타내면 아래의 음극 반응식과 양극 반응

식으로 나타낼 수 있다.

[0060] [음극반응]

[0061] 1차: $Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$

[0062] 2차: $3Ca + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO + 2Al$

[0063] [양극반응]

[0064] $2O^{2-} \rightarrow 2e + O_2$

[0065] 상기 음극에서 산화된 CaO는 전해질에 용해된다.

[0066] 상기 Ca 이온을 이용한 전해 환원 공정에서는 전해질 내부의 Ca의 이온의 산화환원전위가 가장 중요하다. 이를 평가하기 위하여 순환 전압 전류(cyclic voltammetry)법을 이용하여 상대전극 Pt, 작업전극 Mo Wire를 이용하여 Pt 기준전극대비 -2.35V가 나타나는 것을 확인하였다. 도 3은 이에 따른 순환 전압 전류 곡선이다.

[0067] 또한 상기 전해 환원의 경우 비전도체인 산화알루미늄의 전기 전도성 확보가 중요하다. 종래에는 니오븀 바스켓(niobium basket)에 산화알루미늄 튜브를 올려 상기 바스켓과 상기 산화알루미늄이 접촉되는 접촉계면에서의 반응만을 유도하는 등의 방법이 있었다.

[0068] 일 구현예에서는 상기 산화알루미늄의 전도성을 확보하기 위하여, 알루미늄 표면에 산화알루미늄을 접착시켜 환원 반응을 진행시킬 수 있다. 이 경우 높은 수율과 빠른 속도로 환원된 알루미늄을 수득할 수 있다.

[0069] 한편, 상기 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소를 생성하는 단계는 구체적으로, 금속수산화물 수용액에 알루미늄을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0070] 전술하였듯이 반응식 1과 같이 Al, NaOH, H_2O가 반응하여 $NaAl(OH)_4$ 및 H_2가 생성될 수 있다. 그런데 반응 조건에 따라 $NaAl(OH)_4$ 대신에 $Al(OH)_3$가 발생할 수 있다. 고상의 $Al(OH)_3$는 연료 전지 시스템 가동 후 연료 재장입 시 반응기 내부에 남아 문제를 일으키거나, 배수구를 막아 장치의 작동을 방해하는 요인이 될 수 있다.

[0071] 이에, 일 구현예에서는 원료의 장입과 반응 생성물의 배출을 용이하게 할 수 있도록 $Al(OH)_3$의 침전을 억제하고 액상의 $NaAl(OH)_4$만 생성되도록 하는 최적의 알루미늄 및 금속수산화물의 농도 비율을 제공한다.

[0072] 구체적으로, 상기 알루미늄이 투입된 금속수산화물 수용액의 농도는 20% 내지 35%일 수 있다. 구체적으로 20% 내지 30%, 25 내지 30%일 수 있다. 이 경우 수소 발생 속도가 빠르면서 침전물이 발생하지 않는다.

[0073] 또한 상기 알루미늄 3 몰부에 대하여 상기 금속수산화물을 3.3 내지 7.5 몰부 반응시킬 수 있다. 구체적으로, 알루미늄 3 몰부에 대한 상기 금속수산화물의 몰비율은 3.3 내지 7 몰부, 3.3 내지 6.5 몰부, 3.3 내지 6 몰부일 수 있다. 이 경우 수소 발생 속도가 가장 빠르면서 침전물이 발생하지 않는다.

[0074] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 원료 재생 방법에 따라, 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료를 재생하는 시스템을 제공한다.

[0075] 구체적으로, 일 구현예에서는 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소 및 알루미늄 화합물이 생성되는 연료 전지 차량의 수소 공급부; 및 상기 수소 공급부에서 생성된 알루미늄 화합물을 회수하여, 상기 알루미늄 화합물을 알루미늄 금속으로 재생하는 재생부;를 포함하고, 상기 재생된 알루미늄 금속은 상기 연료 전지 차량의 수소 공급부에 원료로 재공급되는 연료 전지 수소 공급 시스템의 원료 재생 시스템을 제공한다.

[0076] 상기 공급부는 연료 전지 차량 내에서 이루어지고, 상기 재생부는 연료 전지 차량의 외부에서 이루어질 수 있다.

[0077] 상기 공급부에서 알루미늄 및 금속수산화물의 반응을 통해 수소 및 알루미늄 화합물이 생성되는 반응은 전술한 바와 같으므로 구체적인 설명은 생략하겠다.

[0078] 상기 재생부는 상기 알루미늄 화합물을 상기 알루미늄 금속으로 재생하는 화학적 반응에 의해 수행되고, 상기 화학적 반응은 상기 알루미늄 화합물로부터 알루미늄 수산화물을 수득하는 단계; 상기 알루미늄 수산화물을 열처리하여 산화알루미늄을 수득하는 단계; 및 상기 산화알루미늄을 환원하여 알루미늄을 수득하는 단계를 포함할

수 있다.

[0079] 상기 각 단계에 대한 설명은 전술한 바와 같으므로 생략하도록 하겠다.

[0080] 상기 원료 재생 시스템에 따르면, 연료 전지 차량의 수소 공급부에서 발생하는 알루미늄 화합물 폐기물을 용이하게 회수할 수 있고, 상기 폐기물 전량을 원료로 재생함으로써 경제적으로 연료 전지 차량의 수소 공급 시스템을 운영할 수 있고, 알루미늄 원료를 원활하게 수급할 수 있다.

[0081] **실시예**

[0082] 26 질량% NaOH 500ml수용액에 61g의 Al을 투입하여 반응식 1에 따라 $NaAl(OH)_4$용액을 합성하였다.

[0083] [반응식 1]

[0084] $Al + NaOH + 3H_2O \rightarrow NaAl(OH)_4 + 1.5H_2$

[0085] 여기에 CO_2를 투과시켜 Na_2CO_3 수용액과 $Al(OH)_3$ 침전물로 분리를 하였다. 침전된 $Al(OH)_3$는 필터를 통해 분리하였으며 증류수를 이용해 3회 세척과정을 진행하였다.

[0086] 그 후 세척된 $Al(OH)_3$를 700℃에서 10시간 동안 열처리하여 Al_2O_3를 형성 시켰다.

[0087] Al_2O_3의 환원을 위해 전해 환원법을 이용하였으며, $LiCl-CaCl_2$ 공정 조성에서 CaO를 0.5wt% 첨가시킨 전해질을 이용하였다. 공정온도는 500℃에서 진행하였다.

[0088] 상기 Al_2O_3의 환원 공정에서, Al_2O_3의 전도성을 확보하기 위해 Al 표면에 Al_2O_3를 접착시켰다.

[0089] 도 4는 접착 후의 주사 전자 현미경 (SEM; scanning electron microscope) 사진이다. 도 5는 이에 대한 에너지 분광 분석 (EDS; energy dispersive X-ray spectroscopy) 결과이다. 도 4 및 도 5를 통하여 Al 표면에 Al_2O_3가 접착된 것을 확인할 수 있다.

[0090] Al에 Al_2O_3가 접착된 시편을 음극으로 적용하고, 양극에는 Pt coil을 장착하여 25mA를 20분 동안 인가하였다.

[0091] 도 6은 양극과 음극의 전압 곡선이다. 도 6에 따르면 양극의 Pt 기준전극대비 0V로 나타났고, 음극은 -2.5V에서 점차 증가하는 모습을 보였다.

[0092] 도 7은 환원 반응 완료 후 촬영한 주사 전자 현미경 사진 및 EDS 분석 결과이다. 도 7을 참고하면, Al표면에 Al_2O_3가 있던 곳이 모두 Al변하고 일부 O가 검출되는 것을 확인하였다. 이로써 Al_2O_3가 Ca에 의해 Al로 환원된 것을 확인할 수 있다.

[0093] 한편, Al, NaOH, 및 H_2O의 몰비율 및 농도에 따른 반응 시간(수소 발생 시간)과 침전물 생성 여부를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0094]

실험 회차	농도(%)	Al : NaOH : H_2O (mol ratio)	반응 시간	흰색 침전물
1	15	3 : 3.00 : 37.33	완료X	생성
2	20	3 : 3.00 : 26.66	완료X	생성
3		3 : 3.60 : 32.00	완료X	생성
4		3 : 3.75 : 33.33	35분	미량
5		3 : 3.90 : 34.66	30분	없음
6		3 : 4.20 : 37.33	30분	없음
7	25	3 : 2.66 : 17.77	완료X	생성
8		3 : 3.58 : 23.88	53분	없음
9	26.3	3 : 4.28 : 22.22	60분	없음
10	26	3 : 4.20 : 26.66	30분	없음
11	35.7	3 : 6.66 : 26.66	30분	없음
12	30	3 : 3.00 : 15.55	4시간	없음
13		3 : 5.14 : 26.66	35분	없음

14	35	3 : 3.23 : 13.33	완료X	생성
15		3 : 3.76 : 15.55	100분	없음
16		3 : 5.11 : 21.11	53분	없음
17		3 : 5.25 : 21.66	50분	없음
18		3 : 5.78 : 23.88	40분	없음
19		3 : 6.25 : 26.66	30분	없음
20	40	3 : 8.00 : 26.66	17분	생성
21		3 : 8.40 : 28.00		
22		3 : 9.60 : 32.00		
23		3 : 12.00 : 40.00		
24	60	3 : 18.00 : 26.66	완료X	생성

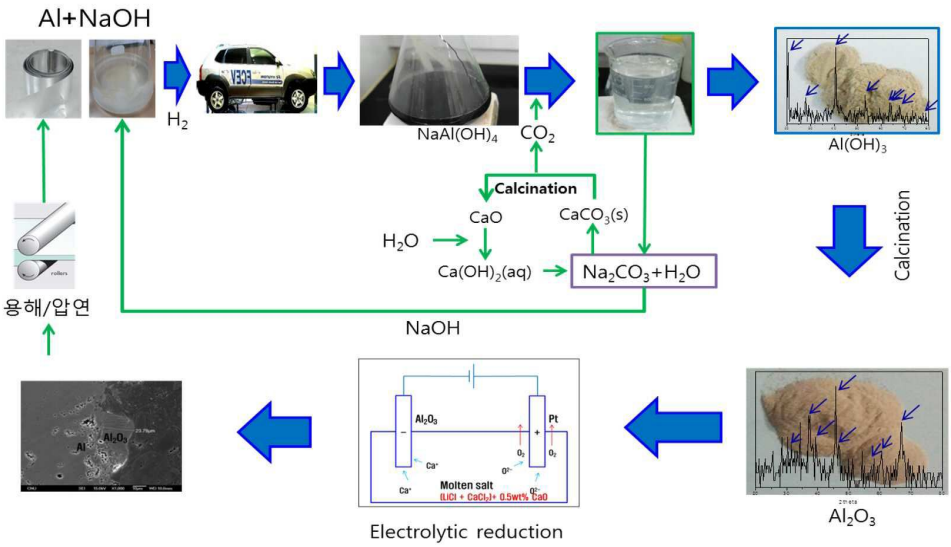
[0095] 상기 표 1을 참고하면, 20% 내지 35%의 농도에서 반응 속도가 빠르고 침전물이 잘 생기지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 Al 3몰부에 대하여 NaOH가 3.3 내지 7.5 몰부 첨가된 경우 반응 속도가 가장 빠르고 침전물이 생성되지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

[0096] 이와 같이 반응 속도가 빠르고 침전물이 생성되지 않으면, 연료 전지 수소 공급 시스템에 원료를 장입이 용이해지고 반응 생성물의 배출이 용이해진다.

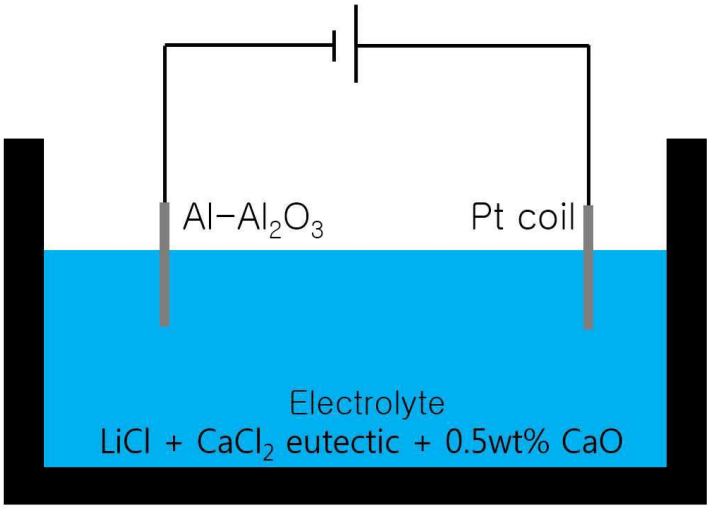
[0097] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

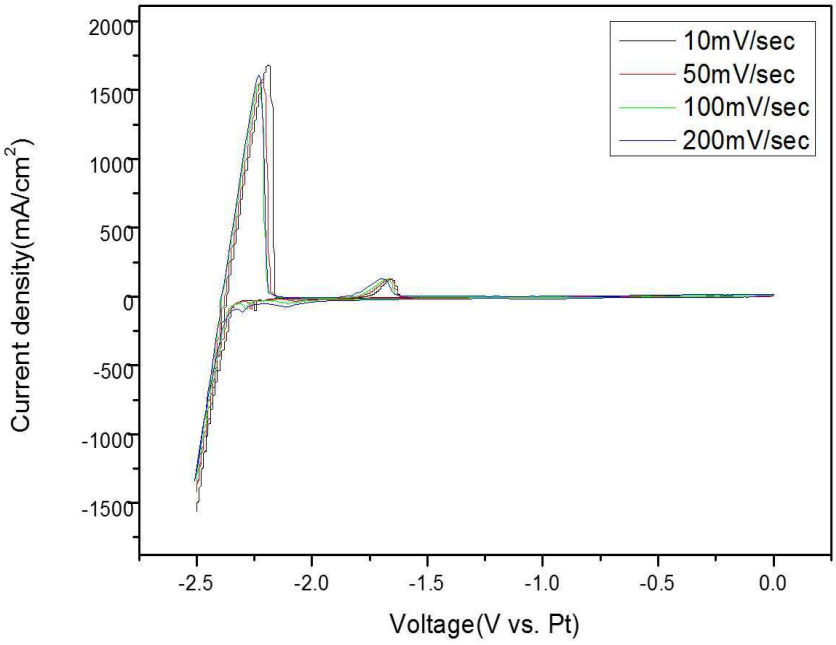
도면1



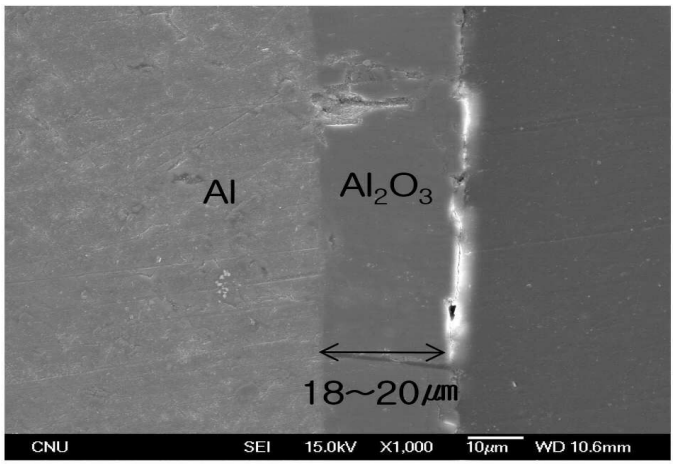
도면2


Al–Al2O3
Pt coil
Electrolyte
LiCl + CaCl2 eutectic + 0.5wt% CaO

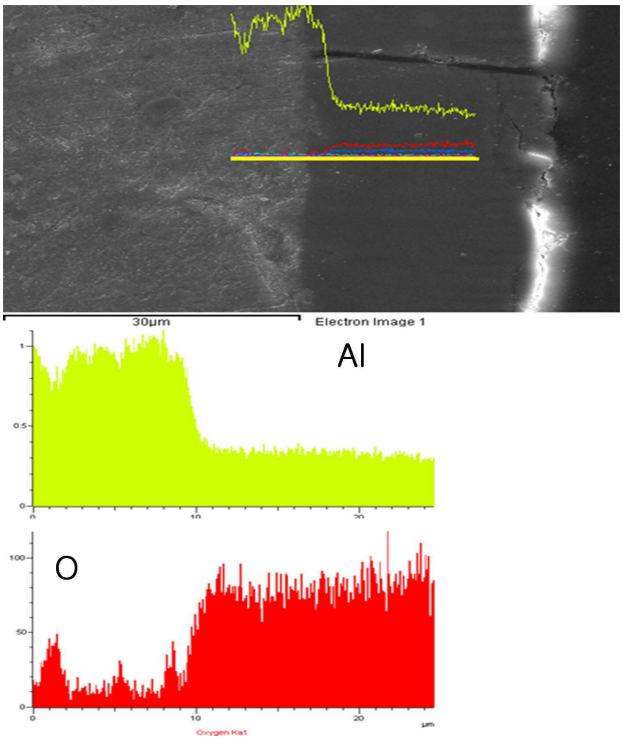
도면3


10mV/sec
50mV/sec
100mV/sec
200mV/sec
Current density(mA/cm2)
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2.5
-2.0
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
Voltage(V vs. Pt)

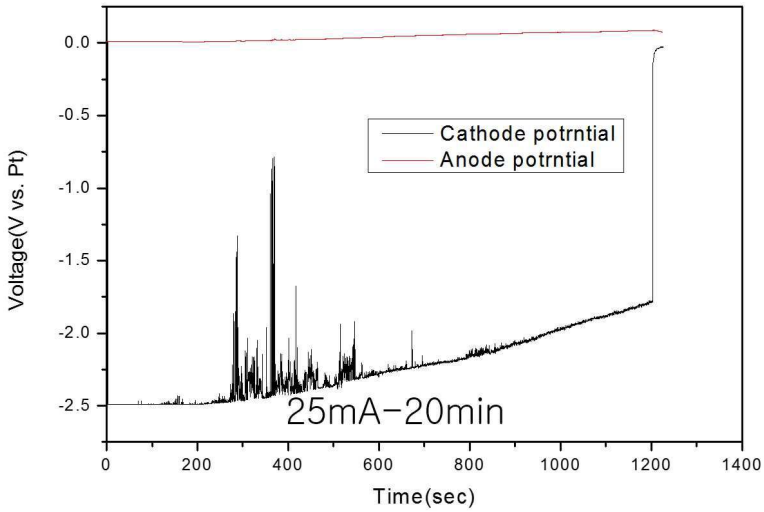
도면4


Al
Al_2O_3
18~20㎛
CNU
SEI
15.0kV
X1,000
10㎛
WD 10.6mm

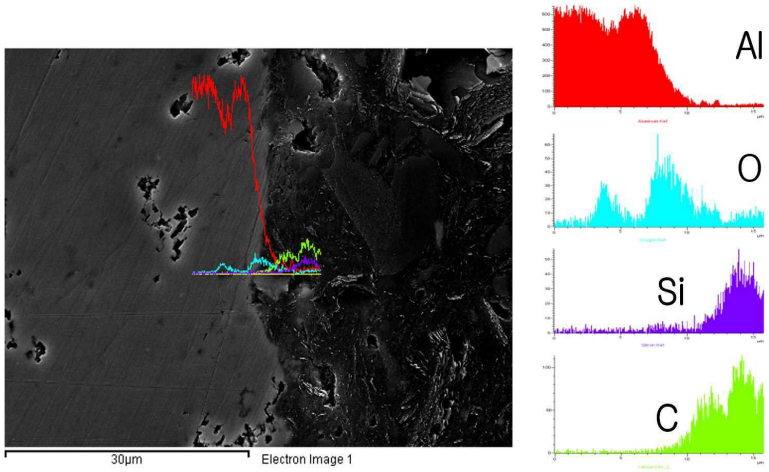
도면5


30μm
Electron Image 1
Al
O
Oxygen Ka1

도면6


0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
Voltage(V vs. Pt)
Cathode potrntial
Anode potrntial
25mA-20min
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Time(sec)

도면7


30μm
Electron Image 1
Al
O
Si
C